

In situ XAFS による実際の反応条件下におけるカルボン酸高選択的水素化反応触媒の局所構造解析

Analysis of Local Structure of Catalysts for Selective Hydrogenation of Carboxylic Acid by In situ XAFS

福住 謙亨^a, 中谷 哲^a, 水垣 共雄^b, 細川 三郎^c, 本間 徹生^d
Noriyuki Fukuzumi^a, Tetsu Nakatani^a, Tomoo Mizugaki^b, Saburo Hosokawa^c,
Tetsuo Honma^d

^a株式会社ダイセル, ^b大阪大学大学院基礎工学研究科, ^c京都大学, ^d(公財)高輝度光科学研究センター
^aDaicel Corporation, ^bOsaka University, ^cKyoto University, ^dJASRI

酢酸の高選択的水素化によるアセトアルデヒドへの変換を目的として、高活性かつ長寿命を示す触媒の開発を実施している。これまでの検討から Mo-Pd-Fe₂O₃ 触媒が本反応に対して高い活性、長寿命を示すことを確認している。本検討では活性、寿命向上の要因を解明するために実際の反応雰囲気下である水素、酢酸共存雰囲気下における XAFS 測定を実施することで触媒、Mo の機能を解明するためのデータを得ることができた。

キーワード： XAFS、合金粒子、水素化反応、還元反応

背景と研究目的：

近年、安価な天然ガスを原料にする海外のエタンクラッカーに対し、国内のナフサクラッカーは統廃合することでエチレンの競争力を保っている。その結果、一部誘導品においては需給バランスが崩れ、減産や製造停止、値上げなどが起きている。多くの有機合成品の原料として用いられるアセトアルデヒドは生産量の低下したエチレン誘導品の一つであり、今後の更なる減産や製造停止に備え、別の原料からアセトアルデヒドを合成する技術が必要とされている。アルデヒドはその不安定さのために、合成中間体として広く利用されている重要な物質である。しかし、カルボン酸の還元をアルコールにせず、より不安定な中間体であるアルデヒドで選択的に止めるといった技術は極めて難しく、未だ工業化されている例はない。ただ、一旦アルコールに還元してから、従来法で酸化しては、海外品に対し競争力がないことは明白であり、カルボン酸からアルデヒドを高選択的に合成する技術は、日本の化学産業にとって待望の技術である。この困難な合成技術を可能にする鍵は高機能触媒の開発に在ると考えている。

我々の研究グループでは、これまでに固体触媒を用いた酢酸の高選択的水素化反応によるアセトアルデヒド合成の検討を行ってきた[1]。これまでの研究結果から Pd/Fe₂O₃ 触媒が本反応に対して高い活性を示すことを確認している。また本触媒は高温水素雰囲気下で PdFe 合金を形成し、PdFe 合金粒子の表面積にはほぼ相関する形で反応性が制御できることも解明できている。

PdFe 合金粒子表面を多くするためには、Fe₂O₃ 表面に Pd を微粒子で多く存在させる必要があるが、Pd 量を多くしすぎると Pd 同士、PdFe 同士が反応中に凝集し、それが困難になる。逆に Fe 種が過剰の場合も Pd 近傍にない Fe 部分が容易に炭化し、凝集を起こしてしまう。我々はこの問題を解消する方法として Fe 種が過剰な状態でも Mo 種を添加することで高活性と長寿命が両立できる事を見出している[2]。Mo は酸素を介して Fe と電子をやり取りしていることが想定されるが、このときの触媒状態は酸化剤である酢酸が存在する環境で確認されていない。本研究で Mo 添加有、無の触媒を XAFS 測定し、Mo が Fe に対してどのように影響しているか、Mo がどのような物性であるかを確認した。Mo 添加効果を解明し、触媒設計に反映することで触媒寿命を向上できれば工業化した際の触媒交換頻度を低減することが期待できる。

実験：

40wt%Pd-Fe₂O₃ 触媒 (Fe₂O₃ 100 wt%に対して Pd 40 wt%) は、任意の割合で硝酸パラジウム溶

液と硝酸鉄、クエン酸を混合し、110°C で乾燥、400°C で焼成処理により調製した。28wt%Mo-40wt%Pd-Fe₂O₃ 触媒 (Fe₂O₃ 100 wt%に対して Pd 40 wt%) は前記の 40wt%Pd-Fe₂O₃ 触媒に対してイオン交換水で溶解させた七モリブデン酸六アンモニウム・四水和物を任意の割合で加え、110°C で乾燥 400°C で焼成処理し調製した。

XAFS 測定は、SPring-8 の産業利用ビームライン BL14B2 にて実施し Mo K 端には Si(311) 面、Fe K 端は Si(111) 面を使用した。XAFS 測定用の検体は、反応前の各触媒粉を直径 7 mm のディスク状に成型し Mo、Fe K 殻の透過法 Quick XAFS 測定を実施した。Mo、Fe のリファレンス化合物については、Mo foil (Mo)、酸化モリブテン (MoO₂、MoO₃)、Fe foil (Fe)、酸化鉄 (γ-Fe₂O₃、Fe₃O₄) を用いた。酢酸供給は測定セルの前に設置している任意の温度で保温した酢酸バブラーに対してキャリアガスを流入させることで酢酸と触媒を反応させた。データ解析は Athena ver.0.9.25 を使用した。

結果および考察：

各触媒の Fe K 殻透過法 XANES 測定の結果を図 1 に示す。表 1 は各条件におけるスペクトルに対して γ-Fe₂O₃、Fe₃O₄、Fe (metal) の混合スペクトルでマッチングした時のスペクトルの割合を示している。図 1 のように Mo 添加有無に関わらず H₂ 300°C 1 hr 保持することで Fe (metal) まで還元されていることを確認した。その後、酢酸 (AC) を H₂/AC=15 の比率で流入させたがほとんど変化はみられなかった。次に、より酢酸の影響を確認するために H₂ を He に切り替えたところ、Fe (metal) の一部は酢酸由来の酸素で Fe₃O₄ まで酸化されている。しかし表 1 に示すように Mo 有無で Fe₃O₄ の割合にほとんど差はなかった。最後にもう一度 H₂ のみを流入させ測定したところ Mo 無に比べて Mo 有の場合、Fe (metal) まで完全に還元されることはなく酸化された鉄が存在することを確認した。これは酢酸由来の酸素を介して Mo が鉄に電子を供与していることが考えられる。

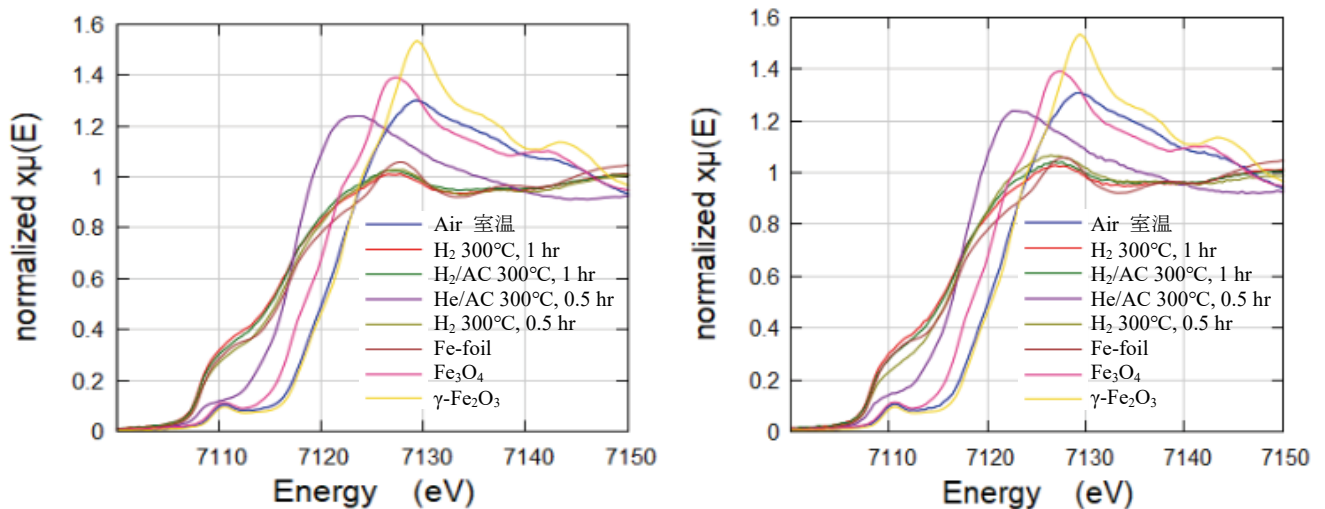


図 1. Fe K-edge XANES スペクトル(左) 40wt%Pd-Fe₂O₃ (右) 28wt%Mo-40wt%Pd-Fe₂O₃

表 1. 各温度における Fe の化学状態

条件	各化学状態の割合					
	40wt%Pd-Fe ₂ O ₃			28wt%Mo-40wt%Pd-Fe ₂ O ₃		
	Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	Fe(metal)	Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	Fe(metal)
Air 室温	75%	6%	19%	73%	10%	17%
H ₂ 300°C	-	-	100%	-	-	100%
H ₂ /AC 300°C	-	-	100%	-	1%	99%
He/AC 300°C	-	39%	61%	-	38%	62%
H ₂ 300°C	-	-	100%	-	10%	90%

図 2 に 28wt%Mo-40wt%Pd-Fe₂O₃ 触媒の Mo K 殻透過法 XANES 測定の結果を示す。図 2 のように Air 室温の状態では MoO₃ であるが H₂ 300°C で MoO₂ に近い状態まで還元されていることを確

認した。その後、H₂/AC、He/AC 雰囲気中で測定を実施したが変化はみられなかったことから、実際の反応条件下では Mo は MoO₂に近い状態で機能していることを確認した。

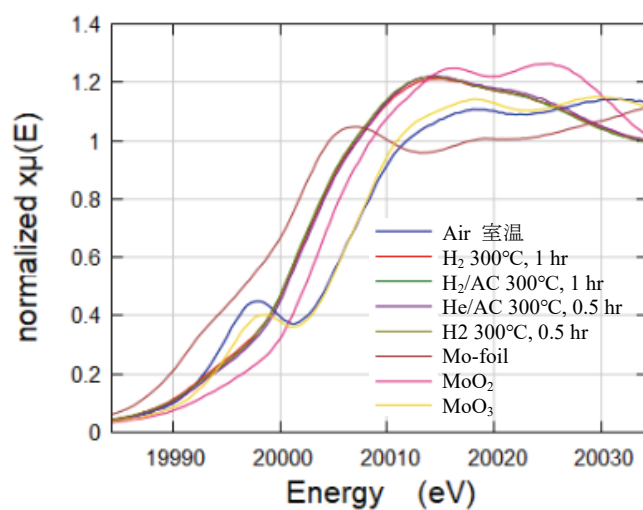


図 2. Mo K-edge XANES スペクトル 28wt%Mo-40wt%Pd-Fe₂O₃

今後の課題：

今回酢酸、水素共存下で XAFS 測定を実施したが Fe の物性にほとんど差はみられなかった。本触媒は酢酸濃度で反応成績が大きく変化することを確認している。酢酸、水素共存雰囲気における触媒及び Mo の機能を解明するために、次回測定の際は酢酸濃度を変化させて触媒の構造変化を確認したい。

参考文献：

- [1] 特開 2017-047377 (P2017-47377A)
- [2] 特開 2016-150331 (P2015-30642)